

NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU FAKULTETA ZA FIZIČKU HEMIJU

Na XI redovnoj sednici Nastavno-naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, održanoj 1. septembra 2016. godine, imenovani smo u Komisiju za pregled i ocenu doktorske disertacije magistra hemijskih nauka Sanjina Gutića, višeg asistenta na Odsjeku za hemiju, Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Sarajevu, pod naslovom: „**Primena materijala na bazi grafena u elektrokatalizi i skladištenju energije**“. Pošto smo pregledali doktorsku disertaciju podnosimo Nastavno-naučnom veću sledeći

IZVEŠTAJ

A. Prikaz sadržaja disertacije

Doktorska disertacija Sanjina Gutića napisana je na 110 strana kucanog teksta i sadrži sledeća poglavlja: Uvod (7 strana), Opšti deo (22 strane), Elektrohemijska svojstva grafenskih materijala u vodenim elektrolitima (33 strane), Elektrohemijska redukcija grafen-oksida (12 strana), Promotorski efekti redukovanog grafen-oksida na elektrokatalitičku aktivnost nikla (19 strana), Zaključak (1 strana) i Reference (179 literaturnih navoda, 15 strana). Kandidat je uz tekst disertacije priložio Biografiju (1 strana) i izjave propisane pravilima Univerziteta. Disertacija sadrži ukupno 40 slika (9 slika su iz postojeće literature, 31 slika predstavlja originalne rezultate kandidata) i 11 tabela od kojih 7 sadrže vlastite rezultate kandidata.

U poglavlju *Uvod* definisan je predmet istraživanja, koji podrazumeva ispitivanje specifičnih interakcija kiseoničnih funkcionalnih grupa prisutnih na grafenskim materijalima sa jonima alkalnih metala u vodenoj sredini i njihovu korelaciju sa kapacitivnim svojstvima i efektima na katalitičku aktivnost nikla prema reakciji evolucije vodonika. Definisani su i ciljevi istraživanja, koji uključuju karakterizaciju materijala, elektrohemijsko ispitivanje njihovih kapacitivnih svojstava u vodenim rastvorima soli alkalnih metala, ispitivanje ireverzibilnih redoks procesa, priprema i karakterizacija kompozita grafenskog materijala i nikla, formiranje strukturnih modela u skladu sa rezultatima karakterizacije, njihovo teorijsko ispitivanje metodama zasnovanim na teoriji funkcionala gustine i korelacija rezultata proračuna sa eksperimentalno određenim trendovima. Istaknuto je da predmet i rezultati istraživanja imaju implikaciju na elektrohemijske sisteme zasnovane na vodenom elektrolitu i nanostrukturnim ugljeničnim materijalima. U skladu sa ovim, na kraju je istaknuto da je jedan od ciljeva disertacije da se pokuša dati opšti model ponašanja grafenskih materijala u vodenim elektrolitima. U uvodnom poglavlju navedeni su i materijali koji su korišćeni u istraživanju – grafen-oksid (ACS Material Graphene Oxide), industrijski grafen (ACS Material Industrial-Quality Graphene) i grafenske nanopločice (ACS Material Graphene Nanoplatelets) – kao i metode koje je kandidat koristio u okviru istraživanja. Takođe, u ovom poglavlju su navedeni su i naučni radovi proistekli iz ove doktorske disertacije.

Poglavljje *Opšti deo* podeljeno je na pet celina. U prvoj od njih dat je kratki pregled elektrohemijskih sistema za skladištenje energije, sa osvrtom na osnovne razlike između baterija i elektrohemijskih kondenzatora sa aspekta snage, energije i procesa na kojima se zasniva skladištenje energije. Druga celina detaljnije opisuje pojave u dvojnomo električnom

sloju odgovorne za pojavu kapacitivnosti i pseudokapacitivnosti i daje kratki pregled materijala korišćenih u elektrohemijskim kondenzatorima. U skladu sa predmetom i materijalima istraživanja, u ovom delu dat je detaljan pregled literature koja opisuje dvojni električni sloj i pojavu kapacitivnosti za mezoporozne i mikroporozne materijale, s posebnim osvrtom na mogućnost delimične ili potpune desolvatacije katjona. Treća celina daje kratki prikaz sistema za konverziju i skladištenje energije baziranih na upotrebi vodonika, mehanizma elektrohemijskog izdvajanja vodonika i katalitičkog efekta metalnih površina. U četvrtoj celini dat je opšti pregled ugljeničnih materijala, njihovih fizičko-hemijskih i strukturnih svojstava od značaja za elektrohemijske sisteme za skladištenje i konverziju energije. Poseban naglasak stavljen je na opšte svojstva i metode pripreme grafenskih materijala sa ciljem upotrebe u elektrohemijskim sistemima. Peta celina daje kratki uvid u primenu teorije funkcionala gustine u izučavanju grafenskih materijala u elektrokatalizi i skladištenju energije.

Rezultati do kojih je kandidat došao u toku izrade teze i njihova diskusija podeljeni su u tri poglavlja: *Elektrohemijska svojstva grafenskih materijala u vodenim elektrolitima*, *Elektrohemijska redukcija grafen-oksida* i *Promotorski efekti redukovano grafen-oksida na elektrokatalitičku aktivnost nikla*.

Poglavljje *Elektrohemijska svojstva grafenskih materijala u vodenim elektrolitima* je podeljeno na deo koji sadrži kratki pregled literature usko vezane za elektrohemiju grafena u vodenim elektrolitičkim rastvorima, eksperimentalni deo i rezultate i diskusiju. U ovom poglavlju je detaljno prikaza karakterizacija ispitivanih materijala, ispitivanje njihovih kapacitivnih osobina u vodenim rastvorima hlorida alkalnih metala i rezultati proračuna zasnovanih na teoriji funkcionala gustine za modele postavljene tako da što bliže odgovaraju ispitivanim strukturama. Ispitane su zavisnosti specifične kapacitivnosti od vrste elektrolita (vodeni rastvori LiCl, NaCl i KCl) pri čemu je utvrđeno da porast kapacitivnosti prati promenu katjona elektrolita u nizu $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$ za sve materijale, što je korelisano sa rezultatima proračuna za interakcije atoma metala sa kiseoničnim grupama na grafenu. Takođe, za sve materijale je određena zavisnost kapacitivnosti od brzine polarizacije, na osnovu čega su određeni doprinosi pseudokapacitivnosti i kapacitivnosti dvojnog sloja u ukupnoj kapacitivnosti materijala. Uspostavljene su korelacije između procenta pseudokapacitivnosti i retencije kapacitivnosti pri visokim brzinama polarizacije (što odgovara visokim strujnim opterećenjima). Sve eksperimentalno registrovane pojave su povezane sa rezultatima proračuna kao i sa savremenim razumevanjem efekata u mikroporama. Takođe, registrovana je pojava postepenog povećanja kapacitivnosti tokom prolongiranog potenciodinamičkog cikliranja grafen-oksida (materijala sa najvećom koncentracijom kiseoničnih funkcionalnih grupa).

U poglavlju *Elektrohemijska redukcija grafen-oksida*, kandidat je razmatrao uticaj potencijala elektrohemijske redukcije grafen-oksida na kapacitivnost dobivenog materijala (redukovano grafen-oksida). Pored kratkog pregleda literature vezane za ovu problematiku, u poglavlju je dat eksperimentalni deo kao i rezultati i diskusija. U rezultatima i diskusiji su prikazani rezultati ispitivanja kapacitivnih svojstava u zavisnosti od potencijala elektrohemijske redukcije grafen-oksida, kao i rezultati ramanske karakterizacije dobijenih materijala. Dobijeni rezultati objašnjeni su zajedničkim uticajem obnove π elektronskog sistema na grafenu i uklanjanja kiseoničnih grupa.

Poglavlje *Promotorski efekti redukovanog grafen-oksida na elektrokatalitičku aktivnost nikla* takođe daje kratak pregled literature, eksperimentalni deo i diskusiju dobijenih rezultata. Kompoziti redukovanog grafen-oksida i nikla su pripremljeni elektrolitičkim deponovanjem nikla na grafen-oksadni film, pri čemu je istovremeno došlo do njegove redukcije. Prikazani rezultati pokazuju dobro izražen promotorski efekta redukovanog grafen-oksida na katalitičku aktivnost nikla prema reakciji evolucije vodonika u alkalnoj sredini. Utvrđeno je da sa povećanjem vremena depozicije nikla prvo dolazi do postepenog povećanja katalitičke aktivnosti, nakon čega, sa daljim porastom vremena niklovanja, katalitička aktivnost opada i približava se katalitičkoj aktivnosti čistog nikla. Kako sam redukovani grafen-oksid ne pokazuje katalitičku aktivnost prema reakciji izdvajanja vodonika, ovi rezultati su doskutovani u smislu pojave *spillover-a* vodonika na redukovani grafen-oksid, što je u skladu sa ranije datim pretpostavkama datim u naučnoj literaturi.

U poglavlju *Zaključak* sumirani su rezultati disertacije i ukazano je na mogućnost jednostavne kontrole uslova za elektrohemijsku modifikaciju grafen-oksida sa ciljem optimizacije kapacitivnih svojstava, kao i jednostavne pripreme katalitičkih površina za reakciju izdvajanja vodonika, zasnovanih na kompozitima nikla i grafen-oksida.

B. Opis rezultata disertacije

Izvršeno je elektrohemijsko ispitivanje odabranih grafenskih materijala koji se razlikuju prema dva ključna parametra sa aspekta njihove upotrebe u sistemima za skladištenje energije – specifičnoj površini i sadržaju kiseoničnih grupa. Ispitan je materijal sa niskom specifičnom površinom i visokim sadržajem kiseonika (grafen-oksid, ACS Material Graphene-Oxide), zatim sa niskom specifičnom površinom i niskim sadržajem kiseonika (grafenske nanopločice, ACS Material Graphene Nanoplatelets) i na kraju materijal sa visokom specifičnom površinom i relativno niskim sadržajem kiseonika (industrijski grafen, ACS Material Industrial-Quality Graphene). Na osnovu detaljne karakterizacije utvrđene su tačne vrste i udeli pojedinih kiseoničnih funkcionalnih grupa, kao i prisustvo defekata. Analizom metodama TPD-a i XPS-a utvrđeno je da grafen-oksid, kao materijal sa najvećim udelom kiseonika (28,54 at.%), poseduje različite kiseonične grupe – hidroksilne, fenolske, epoksidne, karbonilne i karboksilne – raspoređene kako po bazalnoj tako i po ivičnim ravnima. S druge strane, za materijal sa visokom specifičnom površinom i niskim sadržajem kiseonika (industrijski grafen, 5,90 at.% kiseonika) na bazalnoj ravni tvrđeno je dominantno prisustvo fenolnih/hidroksilnih grupa (77 % od ukupnog broja kiseoničnih grupa). Za grafenske nanopločice je ustanovljena dominacija OH grupa na ivičnim ugljenikovim atomima. Elektrohemijski odziv sva tri materijala ispitan je metodom ciklične voltametrije u 1 mol dm⁻³ vodenim rastvorima LiCl, NaCl i KCl, čime je utvrđeno da u pozitivnijem području potencijala kapacitivnost potiče samo od reverzibilne adsorpcije jona u dvojnem električnom sloju, dok u negativnom delu prozora potencijala dolazi do izražaja pseudokapacitivno ponašanje. Utvrđeno je da katjon elektrolita ima značajan uticaj na vrednost kapacitivnosti samo u području u kojem do izražaja dolazi pseudokapacitivnost i to na način da se specifična kapacitivnost materijala povećava kada se katjon elektrolita menja od Li⁺, preko Na⁺ do K⁺. Ovakav trend postaje izraženiji sa povećanjem brzine polarizacije (odnosno strujnog opterećenja). Ekstrapolacijom linearnih delova zavisnosti kapacitivnosti od brzine

polarizacije, i to $C^{-1} = f(v^{1/2})$ (linearna u celom opsegu brzina) i $C = f(v^{-1/2})$ utvrđene su vrednosti kapacitivnosti pri beskonačno maloj ($v^{1/2} \rightarrow 0$) i beskonačno velikoj brzini polarizacije ($v^{-1/2} \rightarrow 0$), određene vrednosti ukupne kapacitivnosti (pri beskonačno maloj brzini polarizacije, koja omogućava odvijanje svih procesa koji doprinose kapacitivnosti) i kapacitivnosti dvojnog električnog sloja (pri beskonačno velikoj brzini). Na osnovu ovih parametara izračunati su relativni doprinosi kapacitivnosti dvostrukog sloja i pseudokapacitivnosti u ukupnoj kapacitivnosti materijala. Nađeno je i da je retencija kapacitivnosti pri velikim brzinama polarizacije u korelaciji sa udelom pseudokapacitivnosti, na način da linearno opada sa povećanjem udela pseudokapacitivnosti.

Kako je za industrijski grafen utvrđeno dominantno prisustvo OH grupa, a uz činjenicu da isti materijal ima značajan udeo sp^2 hibridizovanih ugljenika (ustanovljeno na osnovu C 1s XPS spektara) i u skladu sa drugim autorima, navedeni materijal je posmatran kao čisti grafen sa lokalizovanim grafen-oksidskim fazama nastalim agregacijom OH grupa. U skladu sa tim, računom zasnovanim na teoriji funkcionala gustine ispitane su interakcije atoma litijuma, natrijuma i kalijuma sa OH modifikovanim grafenima. Postavljeni su modeli koji odgovaraju grafenu sa uniformno raspoređenim (neagregiranim) OH grupama, kao i modeli koji sadrže paran i neparan broj agregiranih OH grupa. Proračunom je pokazano da agregacija OH grupa dovodi do dodatne stabilizacije grafena, što je u skladu sa eksperimentalnim i teorijskim rezultatima drugih autora, kao i da ista pojava omogućava reverzibilnu interakciju sa atomima alkalnih metala. Pokazano je da strukture sa parnim brojem agregiranih OH grupa pokazuju bolju stabilnost, dok strukture sa neparnim brojem OH grupa stupaju u jaču interakciju sa atomima alkalnih metala. U svim slučajevima, apsolutna vrednost energije interakcije raste u nizu $Li \rightarrow Na \rightarrow K$, pri čemu je s elektron atoma alkalnog metala potpuno prebačen na grafen, zbog čega je ova interakcija jonskog tipa. Ovi rezultati pokazuju da su agregirane OH grupe na grafenu dodatan način za povećanje ukupne kapacitivnosti materijala, putem pseudofaradejskih procesa čija energetika zavisi od vrste jona alkalnog metala. Kako grafen-oksidski posjeduje značajan udeo različitih kiseoničnih grupa, sa ciljem dodatnog razjašnjenja efekta kiseoničnih grupa, analizirane su interakcije natrijuma sa različitim vrstama grafske površine, i to sa čistim grafenom, epoksi-grafenom, karboksil-grafenom i grafenom sa monovakancijom. U svim navedenim slučajevima funkcionalizovanog/defektnog grafena dolazi do pojačanih interakcija sa atomom natrijuma u odnosu na istu interakciju sa čistim grafenom.

Pokazano je da se grafen-oksidski od druga dva ispitivana materijala razlikuje i po još jednom fenomenu zavisnom od vrste katjona, a to je postepeno povećanje kapacitivnosti tokom višestrukog cikliranja u vodenom elektrolitu. Primećeno je da ovaj porast kapacitivnosti zavisi od prirode katjona prisutnog u elektrolitu i da je najmanje izražen u slučaju Li^+ a najviše za K^+ . Ovaj fenomen pripisan je postepenom razmicanju grafskih slojeva, a kao dodatna mogućnost je navedena i postepena dislokacija kiseoničnih grupa sa ciljem formiranja stabilnijih struktura.

Zbog visokog udela kiseonika, katodna granica prozora potencijala za grafen-oksidski je za 0,5 V pozitivnija u odnosu na druga dva materijala. Polarizacijom prema negativnijim potencijalima dolazi do ireverzibilne redukcije grafen-oksida i posledičnog povećanja kapacitivnosti. Utvrđeno je da relativni porast kapacitivnosti zavisi od potencijala redukcije, pri čemu se najveći porast opaža pri redukciji na umereno negativnim potencijalima. Takođe,

na istim potencijalima dolazi i do najizraženijih promena u ramanskim spektrima, apsorpciji vidljive svetlosti i u hronoamperometrijskim krivim snimljenim tokom redukcije. Dva istovremena procesa su navedena kao mogući uzrok takvog ponašanja: uklanjanje kiseoničnih grupa usled redukcije i povećanje provodljivosti usled obnove delokalizovanog π elektronskog sistema. Na osnovu podataka drugih autora, dobivenih XPS analizom, diskutovana je i mogućnost postepene transformacije različitih kiseoničnih grupa u OH grupe, koje čine stabilnije grafenske strukture.

Sa ciljem ispitivanja uticaja grafenskih materijala na katalitičku aktivnost nikla prema reakciji izdvajanja vodonika pripremljeni su kompoziti redukovanog grafen-oksida i nikla. Priprema je podrazumevala nanošenje grafen-oksidnog filma na bakarni supstrat i elektrohemijsko deponovanje nikla, pri čemu je istovremeno izvršena i redukcija grafen-oksida. Pokazano je da katalitička aktivnost značajno zavisi od vremena niklovanja, odnosno od odnosa nikla i redukovanog grafen-oksida u kompozitu. Sa povećanjem vremena niklovanja katalitička aktivnost postaje izraženija, dostiže maksimum i počinje da opada za uzorke dobijene prolongiranim niklovanjem. Kako redukovani grafen-oksid poseduje očigledan promotorski efekat, ova promena trenda je u skladu sa činjenicom da dužim elektroliziranjem dolazi do potpunog prekrivanja grafenskog materijala niklom, što je potvrđenom SEM i EDX analizom. Iako je trend porasta i naknadnog smanjenja katalitičke aktivnosti vidljiv iz pseudostacionarnih voltamograma, impedansnih spektara i vrednosti gustina struje izmene, iz navedenih metoda se ne dobija isto optimalno vreme niklovanja. Prekrivanje redukovanog grafen-oksida niklom je očigledno i iz smanjenja intenziteta ramanskih signala odakle je, međutim, utvrđeno da duže vreme niklovanja dovodi do smanjenja udela strukturnih defekata u grafenu, što je u suprotnosti sa ponašanjem registrovanim za elektrohemijsku redukciju grafen-oksida. Kao jedno od objašnjenja ovakvog trenda pretpostavljena je mogućnost da je u površini niklovanih uzoraka znatno manji udeo slobodnih ivičnih ravni grafenskog sloja, u odnosu na bazalne ravni, tj. da je veća mogućnost da kristalizacija započne na defektima, i time ih potpuno zakloni slojem nikla. Efekat poboljšanja katalitičke aktivnosti primećen je i kada je nikl deponovan na industrijski grafen ali detaljnije ispitivanje nije urađeno zbog slabe adhezije industrijskog grafena i nereproducibilnosti pripremljenih površina. Za grafenske nanopločice, koje imaju najmanji udeo kiseonika, nije registrovan promotorski efekat. Navedena opažanja dovela su do zaključka da su za promotorski efekat odgovorne kiseonične grupe prisutne na bazalnoj ravni grafena, u skladu sa teorijskim i eksperimentalnim studijama drugih autora.

C. Uporedna analiza rezultata teze sa rezultatima iz literature

Uz pojavu jednostavnih metoda za pripremu značajnijih količina grafena i intenziviranje ispitivanja njegovih fizičko-hemijskih svojstava, kao i prvih tekstova u kojima je grafen prepoznat kao predvodnik nove klase materijala, interes za njegovu primenu u elektrohemijskim sistemima je porastao u vrlo kratkom roku. U aktuelnim istraživanjima grafenskih materijala za primenu u elektrohemijskim kondenzatorima generalno mogu da se raspoznaju dva pravca. Jedan od njih je iznalaženje načina za sprečavanje agregacije i slaganja grafenskih slojeva, čime bi se obezbedila potpuna dostupnost elektrolita površini

grafena, a time i povećala mogućnost za približavanje teoretskoj vrednosti kapacitivnosti dvojnog sloja, koja za grafen iznosi oko 550 F g^{-1} [R.S. Dey, H.A. Hjuler, Q. Chi, *J Mater Chem A* **3** (2015) 6324]. Takav pristup je realizovan na različite načine, kao npr. pripremom trodimenzionalnih grafenskih mreža u metalnim penama [R.S. Dey, H.A. Hjuler, Q. Chi, *J Mater Chem A* **3** (2015) 6324], trodimenzionalnih grafenskih aerogelova [C. Zhu, T. Liu, F. Qian, T.Y.-J. Han, E.B. Duoss, J.D. Kuntz, C.M. Spadaccini, M.A. Worsley, *Nano Lett* **16** (2016) 3448] ili kompozita sa drugim materijalima [J. Huang, J. Wang, C. Wang, H. Zhang, C. Lu, and J.Wang, *Chem Mater* **27** (2015) 21074]. U većini radova koji na ovaj način pristupaju razvoju novih materijala na bazi grafena, kiseoničnim grupama na grafenu se ne pridaje veliki značaj, a u nekima od njih se njihovo prisustvo smatra nepoželjnim [S. Mitani, M. Sathish, D. Rangappa, A. Unemoto, T. Tomai, I. Honma, *Electrochim Acta* **68** (2012) 146].

Drugi pravac razvoja grafenskih materijala zasnovan je na detaljnom eksperimentalnom i teoretskom ispitivanju fizičko-hemijskih svojstava grafena i njihovom povezivanju sa elektrohemijom. Većina radova koji prate ovaj pravac u fokus interesa stavlja vrste i raspored kiseoničnih i drugih heteroatomnih grupa hemisorbovanih na grafenskoj ravni, kao i prisustvo defekata [W. Song, X. Ji, W. Deng, Q. Chen, C. Shena and C.E. Banks, *Phys Chem Chem Phys* **15** (2013) 4799]. Jedno od osnovnih opravdanja za ispitivanje efekata kiseoničnih grupa leži u dobro utvrđenoj činjenici da se redukcijom grafen-oksida one ne uklanjaju u potpunosti sa njegove površine [S. Park, R.S. Ruoff, *Nat Nanotechnol* **4** (2009) 217, A. Martín, A. Escarpa, *Trends Anal Chem* **56** (2014) 13]. Iako na grafenskom sloju, u principu, mogu postojati različite kiseonične vrste, grafeni sa hemisorbovanim hidroksilnim grupama pokazuju najveću stabilnost [P.V. Kumar, M. Bernardi, and J.C. Grossman, *ACS Nano* **7** (2013) 1638], koja je dodatno pojačana njihovom agregacijom [P. V. Kumar, N. M. Bardhan, S. Tongay, J. Wu, A. M. Belcher and J. C. Grossman, *Nat Chem* **6** (2014) 151] i prisustvom defekata [D.W. Boukhvalov, *RSC Adv* **3** (2013) 7150, A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou and J. Hamilton, *J Phys Chem C* **114** (2010) 21625]. U ovom radu je pokazano da agregacija OH-grupa i prisustvo defekata imaju direktan uticaj i na reverzibilne interakcije jona elektrolita sa redukovanim grafen oksidom. Pored činjenice da uvođenje velikog broja heteroatoma na površinu grafena dovodi do narušavanja delokalizovanog π -sistema, a time i do značajnog smanjenja provodljivosti neophodne za kapacitivne efekte i elektrohemijску primenu (s obzirom da materijal mora istovremeno da se ponaša i kao strujni kolektor), u literaturi se mogu naći radovi prema kojima grafen-oksidi pokazuju veće vrednosti kapacitivnosti u odnosu na njegov redukovani oblik [Z. Lin, Y. Liu, Y. Yao, O.J. Hildreth, Z. Li, K. Moon and C.-P. Wong, *J Phys Chem C* **115** (2011) 7120], čak i kada je specifična površina redukovanog oblika značajno veća [B. Xu, S. Yue, Z. Sui, X. Zhang, S. Hou, G. Cao and Y. Yang, *Energy Environ Sci* **4** (2011) 2826]. Prema nekim autorima je, s druge strane, uvođenje kiseoničnih grupa na ivicu grafena zaslužno za povećanje kapacitivnosti [Y. Li, M. van Zijll, S. Chiang and N. Pan, *J Power Sources* **196** (2011) 6003] i drugih elektrohemijских svojstava [M.M. Lounasvuori, M. Rosillo-Lopez, C. G. Salzmänn, D.J. Caruana, K.B. Holt, *J Electroanal Chem* **753** (2015) 28]. Banks i saradnici su izvršili poređenje kapacitivnih osobina grafena i grafen-oksida i ustanovili da grafen daje znatno bolji kapacitivni odgovor [W. Deng, X. Ji, M. Gómez-Mingot, F. Lu, Q. Chen and C.E. Banks,

Chem Commun 48 (2012) 2770], pri čemu su zapravo poredili dva materijala sa visokim sadržajem kiseonika: 32,8 at.% za materijal označen kao grafen-oksidi i 14,3 at.% za materijal označen kao grafen. Iako autori potpuno isključuju doprinos kiseoničnih grupa a kao objašnjenje nude orijentaciju grafenskih slojeva na elektrodi [**W. Deng, X. Ji, M. Gómez-Mingot, F. Lu, Q. Chen and C.E. Banks, Chem Commun 48 (2012) 2770**], jasno je da visok sadržaj kiseonika u „grafenu“ mora imati značajan uticaj na izmerenu kapacitivnost. U jednom od prvih eksperimentalnih radova koji razmatra efekat katjona na kapacitivne efekte grafen-oksida autori su ustanovili značajano manji kapacitet pri merenju u natrijum sulfatu ($98,8 \text{ F g}^{-1}$), u odnosu na isti materijal meren u rastvoru litijum sulfata ($238,0 \text{ F g}^{-1}$) [**C.-Te Hsieh, S.-M. Hsu, J.-Y. Lin and H. Teng, Phys Chem C 115 (2011) 12367**], a efekat su pripisali manjim dimenzijama i niži hidratacionim brojem litijumovog jona. Ova tvrdnja je, međutim, u suprotnosti sa aktuelnim teoretskim i eksperimentalnim saznanjima o hidrataciji jona alkalnih metala [**G. Salitra, A. Soffer, L. Eliad, Y. Cohen and D. Aurbach, Electrochem Soc 147 (2000) 2486, M.D. Levi, S. Sigalov, G. Salitra, R. Elazari, and D. Aurbach, J Phys Chem Lett 2 (2011) 120**]. U nedavno objavljenoj DFT studiji interakcije atoma alkalnih metala sa kiseoničnim grupama na bazalnoj grafenskoj ravni [**A.S. Dobrota, I.A. Pašti and N.V. Skorodumova, Electrochim Acta 176 (2015) 1092**], autori su ustanovili da su za poboljšanje gravimetrijske kapacitivnosti odgovorne redoks reakcije kroz koje prolaze redoks aktivne epoksidne grupe na grafenu.

Uprkos oskudnom broju radova koji razmatraju elektrohemijsku redukciju grafen-oksida, moguće je razlikovati nekoliko pristupa: (i) redukcija GO prethodno nanesenog na odabrani provodni supstrat [**M. Zhou, Y. Wang, Y.M. Zhai, J.F. Zhai, W. Ren, F.A. Wang, S.J. Dong, Chem-Eur J 15 (2009) 6116; S. Gilje, S. Han, M. Wang, K.L. Wang, and R.B. Kaner, Nano Lett 7 (2007) 3394; Y. Shao, J. Wang, M. Engelhard, C. Wang and Y. Lin, J Mater Chem 20 (2010) 743; H.-L. Guo, X.-F. Wang, Q.-Y. Qian, F.-B. Wang and X.-H. Xia, ACS Nano 3 (2009) 2653; J. Kauppila, P. Kunnas, P. Damlin, A. Viinikanoja, C. Kvarnström, Electrochim Acta 89 (2013) 84**], (ii) redukcija GO iz vodenih suspenzija [**M. Hilder, B. Winther-Jensen, D. Li, M. Forsyth and D.R. MacFarlane, Chem Phys 13 (2011) 9187; J.A. Bennett, I.B. Agbere, M. Moesta, Electrochim Acta 188 (2016) 111**] i (iii) redukcija modifikovanog GO iz organskih suspenzija [**J.A. Bennett, I.B. Agbere, M. Moesta, Electrochim Acta 188 (2016) 111, J. Yang, J. Chen, S. Yu, X. Yan, Q. Xue, Carbon 48 (2010) 2665**]. Prilikom redukcije iz suspenzija, bolja reproducibilnost postupka i kvalitetniji filmovi dobijeni su upotrebom suspenzija u organskim rastvaračima [**J.A. Bennett, I.B. Agbere, M. Moesta, Electrochim Acta 188 (2016) 111**] dok je provodljivost suspenzije označena kao kritični parametar za formiranje kvalitetnih filmova [**M. Hilder, B. Winther-Jensen, D. Li, M. Forsyth and D.R. MacFarlane, Chem Phys 13 (2011) 9187**]. Osnovna razlika potenciodinamičke redukcije iz suspenzija i redukcije grafen-oksida filma je u činjenici da se u prvom slučaju cikliranje mora vršiti čak i do 100 puta [**J.A. Bennett, I.B. Agbere, M. Moesta, Electrochim Acta 188 (2016) 111**], dok je za redukciju filma obično dovoljan jedan potenciodinamički ciklus [**J. Kauppila, P. Kunnas, P. Damlin, A. Viinikanoja, C. Kvarnström, Electrochim Acta 89 (2013) 84**]. Osim toga, redukcija iz suspenzija nije moguća pri visokim vrednostima pH [**C. Liu, K. Wang, S. Luo, Y. Tang, L. Chen, Small 7 (2011) 1203**]. Prolongiranjem sonikacijom suspenzije grafen-oksida dolazi do postepenog smanjenja struje na redukcionom talasu, pri čemu se vrednost potencijala

redukcije ne menja [A. Bonanni, A. Ambrosi, C.K. Chua, and M. Pumera, *ACS Nano* **8** (2014) 4197]. Ova pojava pripisana je postepenom uklanjanju visokooksidovanih domena prisutnih na grafenu pomoću ultrazvučnog polja [A. Bonanni, A. Ambrosi, C.K. Chua, and M. Pumera, *ACS Nano* **8** (2014) 4197]. U UV-VIS spektroelektrohemijskoj studiji redukcije grafen oksidnog filma u vodenom rastvoru zaključeno je da se ireverzibilna redukcija grafen-oksida zavisi i od lateralnih dimenzija strukture, kao i da se grafen sa dominantnim udelom OH grupe elektrohemijski redukuje lakše u odnosu na grafen sa visokim sadržajem epoksidnih grupa na bazalnoj ravni [C.N. Hernández, M.B.G. García, D.H. Santos, M.A. Heras, A. Colina, P. Fanjul-Bolado, *Electrochem Commun* **64** (2016) 65].

Eksperimentalno je pokazano da grafenski i ugljenični nanomaterijali pokazuju dobru elektrokatalitičku aktivnost prema reakcijama redukcije i evolucije kiseonika [E.S.Y. Toh, K.S. Loh, S.K. Kamarudin, W.R.W. Daud, *Electrochim Acta* **199** (2016) 194], dok takav efekat nije registrovan za reakciju evolucije vodonika. Štaviše, obzirom da najčešća metoda za pripremu grafena koji se ispituju u ove svrhe uključuje oksidaciju grafita kalijum permanganatom, katalitička svojstva pripisana grafenima zapravo mogu biti posledica prisustva zaostalih različitih vrsta mangana [S.S. Su, S. Perathoner, G. Centi, *Chem Rev* **113** (2013) 5782]. Međutim, iako grafen nije katalitički aktivan prema reakciji evolucije vodonika, nekoliko teoretskih studija [I. López-Corral, E. Germán, A. Juan, M.A. Volpe, and G.P. Brizuela, *J Phys Chem C* **115** (2011) 4315; E. Rangel, E. Sansores, *Int J Hydrogen Energy* **39** (2014) 6558; I.A. Pašti, M. Leetmaa, N.V. Skorodumova, *Int J Hydrogen Energy* **41** (2016) 2526] ukazuje da bi grafenski materijali mogli imati značajnu ulogu u poboljšanju katalitičkih svojstava metala, zahvaljujući pojavi efekta prelivanja vodonika (eng. *spillover effect*), koji omogućava smanjenje aktivacione barijere za rekombinaciju razelektrisanih atoma vodonika u molekul H_2 . Iako je spillover vodonika potvrđen kao odgovorni mehanizam u nekim katalitički aktivnim materijalima, u pojedinim studijama se poboljšanje katalitičke aktivnosti prema reakciji izdvajanja vodonika ne pripisuje tom efektu [X. Xie, L. Lin, R.-Y. Liu, Y.-F. Jiang, Q. Zhu and A.-W. Xu, *J Mater Chem A* **3** (2015) 8055; Y.-G. Huang, H.-L. Fan, Z.K. Chen, C.B. Gu, M.X. Sun, H.Q. Wang, Q.Y. Li, *Int J Hydrogen Energy* **41** (2016) 3786]. S druge strane, kombinovana DFT i eksperimentalna studija uticaja redukovano grafen-oksida na katalitička svojstva nikla [D. Chanda, J. Hnát, A.S. Dobrota, I.A. Pašti, M. Paidara and K. Bouzek, *Phys Chem Chem Phys* **17** (2015) 26864] poboljšanje katalitičke aktivnosti prema reakciji izdvajanja vodonika pripisala je upravo navedenom efektu.

D. Naučni radovi i saopštenja iz oblasti teze

Iz teze Sanjina Gutića proistekla su dva rada međunarodnim naučnim časopisima i to:

1) vrhunski međunarodni časopis (M21):

- 1.1. A. S. Dobrota, S. Gutić, A. Kalijadis, M. Baljuzović, S. V. Mentus, N. V. Skorodumova and I.A. Pašti, Stabilization of alkali metal ions interaction with OH-

functionalized graphene via clustering of OH groups – implications in charge storage applications, RSC Adv., **2016**, 6, 57910, doi: 10.1039/C6RA13509A

2) međunarodni časopis (M23):

- 2.1. **S. Gutić**, A. S. Dobrota, N. Gavrilov, M. Baljuzović, I. A. Pašti, S. V. Mentus, Surface Charge Storage Properties of Selected Graphene Samples in pH-neutral Aqueous Solutions of Alkali Metal Chlorides - Particularities and Universalities, Int. J. Electrochem. Sci., **2016**, 11, doi: 10.20964/2016.10.47., *in press*. (rad prihvaćen za štampu, kandidat podneo dokaze Komisiji).

E. Zaključak komisije

Na osnovu izloženog može se zaključiti da rezultati kandidata predstavljaju originalan i značajan naučni doprinos ispitivanju primene materijala na bazi grafena u elektrokatalizi i skladištenju energije. Iz teze kandidata, proistekla su dva naučna rada i to jedan rad publikovan u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21) i jedan rad prihvaćen za štampu u međunarodnom časopisu (M23). U skladu sa tim Komisija smatra da kandidat ispunjava uslove za prihvatanje završene doktorske disertacije propisane od strane Univerziteta u Beogradu i uslove definisane Pravilnikom o izradi i oceni doktorske disertacije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu (Pravilnikom o izradi i oceni doktorske disertacije, član 9).

Na osnovu izloženog, Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu da rad Sanjina Gutića pod naslovom „**Primena materijala na bazi grafena u elektrokatalizi i skladištenju energije**“, prihvati kao disertaciju za sticanje naučnog stepena doktora fizičko-hemijskih nauka i odobri njenu javnu odbranu.

Komisija:

dr Igor Pašti, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Nemanja Gavrilov, docent

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Zoran Jovanović, naučni saradnik

Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke “Vinča”

Prilog 1 - Kompletna bibliografija kandidata

Objavljeni naučni radovi

1) vrhunski međunarodni časopis (M21):

1.1. S. Gutić, A. S. Dobrota, N. Gavrilov, M. Baljuzović, I. A. Pašti, S. V. Mentus, Surface Charge Storage Properties of Selected Graphene Samples in pH-neutral Aqueous Solutions of Alkali Metal Chlorides - Particularities and Universalities, *Int. J. Electrochem. Sci.*, doi: 10.20964/2016.10.47.

2) međunarodni časopis (M23):

2.1. A. S. Dobrota, S. Gutić, A. Kalijadis, M. Baljuzović, S. V. Mentus, N. V. Skorodumova and I. A. Pašti, Stabilization of alkali metal ions interaction with OH-functionalized graphene via clustering of OH groups – implications in charge storage applications, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 57910, doi: 10.1039/C6RA13509A

3) naučni časopis (M53)

3.1. N. Halilović, S. Gutić, F. Korać, N. Avdić (2015) „Interpretation of results obtained from test purification of wastewater with zinc electrodes“ *Glasnik hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine*, *Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina*, 45 (2015), p 51-56

3.2. Dž. Kozlica, F. Korać, S. Gutić (2015) „Graphite, Graphite Oxide, Graphene Oxide, and Reduced Graphene Oxide as Active Materials for Electrochemical Double Layer Capacitors: A comparative Study“ *Glasnik hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine*, *Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina*, 45 (2015), 35-38

3.3. N. Karaman, M. Aliefendić, S. Pljugo, Dž. Kozlica, N. Nalić, F. Korać, S. Gutić (2015) „Solid state synthesis and characterization of LiFePO₄/C as cathode material for Li-ion batteries“ *Glasnik hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine*, *Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina* 45 (2015) 19-22

3.4. S. Ličina, J. Ostojić, S. Gutić, M. Cacan (2015) „Influence of chloride ions on corrosion resistance of Zinc coatings“, *Glasnik hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine*, *Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina* 44 (2015) 33-38

3. 5. F. Korać, S. Gutić, I. Zukić, J. Ostojić, S. Herenda, S. Gojak-Salimović (2013) „Anticorrosion Performance of eco-friendly Paint Coatings“, *Glasnik hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine*, *Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina* 41 (2013) 37-47

3.6. S. Islamović, F. Korać, J. Ostojić, M. Kezo, S. Gutić, L. Koštroman i A. Halilović (2013). Korozijske karakteristike sirovog i eloksiranog aluminija. Kem. Ind. 62 (7-8) 241–246 (2013)

3.7. Ostojić, J., Gojak-Salimović, S, Korać, F., Gutić, S., Islamović, S. (2013). „Influence of Monomer Concentration on Capability of Voltammetric Polypyrrole Based Cation Sensor Using Modified Butler-Volmer Equation“ Glasnik hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine, Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina, 40 (2013), p 21-24

3.8. Korać Fehim, Gutić Sanjin, Semić Inesa, Kozica Indira, Gojak Sabina, Islamović Safija, Ostojić Jelena (2012) „Electrochemical characteristics of welded joints on stainless steel in maritime Atmosphere“ Glasnik hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine, Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina, 38 (2012) p 19-24

3.9. Fehim Korać, Sead Ćatić, Merzuk Cacan, Sanjin Gutić, Safija Islamović (2010) „Tačkasta korozija ortopedskog implantata u fiziološkim rastvorima“ Zaštita materijala 51 (2010) broj 2, strana 66 – 103

Saopštenja na naučnim skupovima

4) Saopštenja sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34)

4.1. Sanjin Gutić, Ana S. Dobrota, Ana Kalijadis, Miloš Baljuzović, Slavko V. Mentus, Natalia V. Skorodumova, Igor A. Pašti „Interakcije iona alkalijskih metala sa OH-funkcionaliziranim grafenom – DFT studije i neki eksperimentalni dokazi“, 6th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry, 8th July 2016., Zagreb, Croatia

4.2. Sanjin Gutić „Electrochemistry of self-doped polyanilines in neutral and alkaline media“ 5th Regional Symposium on Electrochemistry South-East Europe, June 7-11, 2015 Pravets, Bulgaria

4.3. Indira Kozica, Fehim Korać, Merzuk Cacan, Sanjin Gutić, Sabina Gojak, Safija Islamović, Jelena Ostojić „Korozija varova na inoksu u objektima javnih zatvorenih bazena“. XIII YUCORR INTERNATIONAL CONFERENCE. Book of abstracts P-23, page 112 - 113. Tara, Serbia, 05. - 08. 04. 2011. Proceedings ISBN 9 78-86- 82343-15- 8

4.4. Tibor Juričić, Fehim Korać, Sanjin Gutić, Safija Islamović, Jelena Ostojić, Sabina Gojak „Modifikacija korozionog ponašanja željeza polianilinskim prevlakama nanesenim spin-coating metodom“ „Modification of corrosion behavior of iron by spin-coated polyaniline“ Drugi međunarodni simpozijum o koroziji i zaštiti materijala i životnoj sredini, 17. do 20. oktobra 2012. godine u Baru, Crna Gora. Knjiga radova, 163-167. str. Proceedings. ISBN 978-9940- 9334-1- 8

4.5. J. Ostojić, M. Cacan, F. Korać, S. Gojak, S. Islamović, S. Gutić: „Korozija pocinčanih vodovodnih cijevi u zavisnosti od koncentracije hloridnih jona“, Prvi međunarodni simpozijum o koroziji i zaštiti materijala i životnoj sredini, 23. do 26. novembra 2010. godine u Baru, Crna Gora. Proceedings. ISBN 978-9940- 9334-0- 1

4.6. Ale Muslimović, Merzuk Cacan, Fehim Korać, Sabina Gojak, Jelena Ostojić, Sanjin Gutić, Safija Islamović „Hemijska i elektrohemijaska sinteza polianilina u sulfatnoj kiselini“ XIII YUCORR INTERNATIONAL CONFERENCE Book of abstracts P-13, page 96 - 97. Tara, Serbia, 05. - 08. 04. 2011. ISBN 9 78-86- 82343-15- 8

4.7. Sanjin Gutić, Merzuk Cacan, Safija Islamović, Fehim Korać „Elektrohemijaska sinteza i antikorozijske performanse polianilinskih prevlaka - uticaj sastava elektrolita“ „Electrochemical synthesis and anticorrosion performances of polyaniline coatings – effect of electrolyte composition“ XII YUCORR International Conference, Book of abstracts P-53, 184-185. Tara, Serbia, 18.05. - 21.05.2010.

4.8. Safija Islamović, Merzuk Cacan, Sanjin Gutić, Fehim Korać „Elektrohemijaska karakterizacija metala u dezinfekcionom sredstvu“ XII YUCORR International Conference, Book of abstracts P-54, 186-187. Tara, Serbia, 18. 05. - 21. 05. 2010

4.9. Fehim Korać, Merzuk Cacan, Sabina Gojak, Safija Islamović, Sanjin Gutić, Jelena Ostojić „Korozijske karakteristike ortopedskih implantata od nehrđajućeg čelika i legirajućih metala u simuliranim fiziološkim uslovima“, Prvi međunarodni simpozijum o koroziji i zaštiti materijala i životnoj sredini, 23. do 26. novembra 2010. godine u Baru, Crna Gora. Proceedings. ISBN 978-9940- 9334-0- 1

5) Saopštenja sa nacionalnog skupa štampano u izvodu (M64)

5.1. Safija Islamović, Fehim Korać, Jelena Ostojić, Mersiha Kezo, Sanjin Gutić, Lucija Koštroman, Amira Halilović „Korozivne karakteristike aluminija u uvjetima eksploatacije“ IX Susret mladih hrvatskih kemijskih inženjera, 16. -17. 02. 2012. Zagreb, Hrvatska

5.2. Jelena Ostojić, Safija Islamović, Fehim Korać, Sanjin Gutić, Nadir Džananović, Merima Begović „Koroziono ponašanje aluminija u prisustvu vodenog ekstrakta lista Hibiscus syracus L. Malvaceae“ „Corrosion behavior of aluminium in the presence of an aqueous extract of Hibiscus syracus L. Malvaceae“ IX Susret mladih hrvatskih kemijskih inženjera, 16.-17.02.2012. Zagreb, Hrvatska

5.3. Inesa Semić, Jelena Ostojić, Sanjin Gutić, Fehim Korać, Sanja Ćavar „The Impact of some 4-Methylcoumarins on the Physico-Chemical Characteristic of Zinc Coating“ IX Susret mladih hrvatskih kemijskih inženjera, 16. -17. 02. 2012. Zagreb, Hrvatska



Cite this: RSC Adv., 2016, 6, 57910

Stabilization of alkali metal ions interaction with OH-functionalized graphene *via* clustering of OH groups – implications in charge storage applications

Ana S. Dobrota,^a Sanjin Gutić,^b Ana Kalijadis,^c Miloš Baljžović,^d Slavko V. Mentus,^{ae} Natalia V. Skorodumova^{fg} and Igor A. Pašti^{*a}

Graphene synthesized by reduction of graphene oxide, depending on the degree of reduction, retains a certain amount of surface OH groups. Considering the surface OH groups/graphene layer system by means of density functional theory calculations, we evidenced the tendency of OH groups to cluster, resulting in enhanced system stability and no band gap opening. In the oxygen concentration range between 1.8 and 8.47 at%, with the addition of each new OH group, integral binding energy decreases, while differential binding energy shows the boost at even numbers of OH groups. Furthermore, we found that the clustering of OH groups over graphene basal plane plays a crucial role in enhancing the interactions with alkali metals. Namely, if alkali metal atoms interact with individual OH groups only, the interaction leads to an irreversible formation of MOH phase. When alkali atoms interact with clusters containing odd number of OH groups, a reversible transfer of an electron charge from the metal atom to the substrate takes place without OH removal. The strength of the interaction in general increases from Li to K. In an experimental investigation of a graphene sample which dominantly contains OH groups, we have shown that the trend in the specific interaction strength reflects to gravimetric capacitances measured in alkali metal chloride solutions. We propose that the charge stored in OH groups which interact with alkali metal cation and the π electronic system of the graphene basal plane presents the main part of its pseudocapacitance.

Received 24th May 2016

Accepted 9th June 2016

DOI: 10.1039/C6RA13509A

www.rsc.org/advances

1. Introduction

Pristine graphene is a single layer of sp^2 carbon atoms tightly packed in a hexagonal honeycomb lattice. It is a zero-gap semiconductor with extraordinary charge carrier mobility, while it also possesses high mechanical stiffness and good thermal conductivity. Such properties qualify it for a certain number of applications.^{1–3} However, pristine graphene is

chemically inert and its application in fields where surface reactivity plays a crucial role is limited.

Surfaces are often functionalized or doped in order to tune their properties. Conveniently, although pristine graphene is difficult to functionalize, graphene-oxide (GO) can easily be produced from graphite-oxide⁴ and reduced to a wanted C : O ratio to optimize for a specific application.⁵ While high oxidation levels of graphene can result in band-gap opening and conductivity drop,⁶ the presence of oxygen functional groups (such as epoxy, hydroxyl, carboxyl) improves the metal-ion storage capacity.⁷ For this reason, oxidized graphene is extensively studied as an electrode material in supercapacitors,⁸ Li-ion^{7,9} and Na-ion batteries.¹⁰

Hydroxyl groups are found in GO on the graphene basal plane.¹¹ Graphene basal plane also accommodates epoxy group, while carboxyl and other more complex structures are typically found at edges sites.¹¹ Several previous studies have addressed the distribution of the oxygen functional groups on graphene.^{6,12–14} As OH binds on top of one carbon atom, it causes $sp^2 \rightarrow sp^3$ re-hybridization and corrugation of the graphene layer,⁵ yielding unsaturated dangling bonds on neighbouring C atoms. The binding energy of a single OH group to graphene

^aUniversity of Belgrade, Faculty of Physical Chemistry, Studentski trg 12-16, 11158 Belgrade, Serbia. E-mail: igor@ffh.bg.ac.rs; Fax: +381 11 2187 133; Tel: +381 11 3336 628

^bDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Zmaj od Bosne 33-35, Sarajevo, Bosnia and Hercegovina

^cVinča Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, Mike Petrovića Alata 12-14, 11001 Belgrade, Serbia

^dLaboratory for Micro and Nanotechnology, Paul Scherrer Institute, Villigen, Switzerland

^eSerbian Academy of Sciences and Arts, Knez Mihajlova 35, 11000 Belgrade, Serbia

^fDepartment of Physics and Astronomy, Uppsala University, Box 516, 751 20 Uppsala, Sweden

^gDepartment of Materials Science and Engineering, School of Industrial Engineering and Management, KTH – Royal Institute of Technology, Brinellvägen 23, 100 44 Stockholm, Sweden

2.2. Prva strana probnog otiska rada Int. J. Electrochem. Sci., **2016**, 11, doi: 10.20964/2016.10.47.,

Int. J. Electrochem. Sci., 11 (2016) xx – yy, doi: 10.20964/2016.10.47

**International Journal of
ELECTROCHEMICAL
SCIENCE**
www.electrochemsci.org

Surface Charge Storage Properties of Selected Graphene Samples in pH-neutral Aqueous Solutions of Alkali Metal Chlorides - Particularities and Universalities

Sanjin Gutic¹, Ana S. Dobrota², Nemanja Gavrilov², Miloš Baljžović³, Igor A. Pašti², Slavko V. Mentus^{2,4,*}

¹ Department of chemistry, Faculty of Science, Zmaja od Bosne 33-35, Sarajevo, Bosnia and Hercegovina

² University of Belgrade, Faculty of Physical Chemistry, Studentski trg 12-16, 11158 Belgrade, Serbia

³ Laboratory for Micro and Nanotechnology, Paul Scherrer Institute, Villigen, Switzerland.

⁴ Serbian Academy of Sciences and Arts, Knez Mihajlova 35, 11000 Belgrade, Serbia

*E-mail: slavko@ffh.bg.ac.rs

Received: 10 July 2016 / Accepted: 16 August 2016 / Published: 1 xxx 2016

In order to provide deeper understanding of surface charge storage mechanism in graphene materials, we analyzed the relative contribution of double layer capacitance and pseudocapacitance in overall capacitance of three different graphene-based materials in pH-neutral aqueous solutions of alkali metal chlorides. Both cyclic voltammetry at various sweep rates and DFT calculations were used for the analysis. Selected materials differ mutually to a great extent in specific surface area, surface concentration of oxygen functional groups and level of structural disorder. Measured capacitances were found to range between approx. 19 F g^{-1} , for graphene nanoplatelets, and 400 F g^{-1} , for industrial graphene. In general, measured capacitance changed directly proportionally to the cation size. Despite the differences in physical and chemical properties of graphenes subjected to investigations, similar contribution of pseudocapacitance to the overall capacitance at potentials lower than $0.4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ was evidenced. The contribution of the pseudocapacitance increased proportionally to the concentration of oxygen functional groups. At high sweep rates, we observed the following general relationship between the capacitance retention and the fraction of pseudocapacitance: the capacitance retention is more pronounced for lower contribution of pseudocapacitance. The overall capacitive response is primarily dominated by (i) specific surface area and (ii) the concentration of oxygen functional groups. The DFT calculations revealed that the strength of the interaction of alkali metal with the oxygen functional group depends critically on the type of surface group. In order to achieve top capacitive performance of graphene-based materials one should carefully optimize the concentration of oxygen functional group so that the conductivity is not compromised while keeping specific surface area as high as possible.

Keywords: graphene, capacitance, pseudocapacitance, oxygen functional groups

2.2. Pismo Editoru o prihvatanju rada referisanog kao Int. J. Electrochem. Sci., **2016**, 11, doi: 10.20964/2016.10.47.,

ESG

Borivoja Stevanovica 25/7

11000 Belgrade

Serbia

www.electrochemsci.org

International Journal of Electrochemical Science

ISSN 1452-3981

Acceptance letter

Dear Dr Mentus,

I am pleased to inform you that your paper "**Surface Charge Storage Properties of Selected Graphene Samples in pH-neutral Aqueous Solutions of Alkali Metal Chlorides - Particularities and Universalities**" (No: 1109128) by *Sanjin Gutic, Ana S. Dobrota, Nemanja Gavrilov, Miloš Baljžović, Igor A. Pašti, Slavko V. Mentus* has been accepted for publication in *International Journal of Electrochemical Science*.

Thank you for your contribution.

16 August 2016

Best regards

Editor-in-Chief

Dr Milan Antonijevic

